

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B29B 7/42, C08L 83/04 // B29K 83:00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/13694 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. August 1992 (20.08.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00080 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Januar 1992 (16.01.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 03 602.6 7. Februar 1991 (07.02.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HEISLER, Manfred [DE/DE]; Mühlbachstrasse 52, D-8261 Emmerting (DE). STARY, Fridolin [AT/DE]; Marktler Strasse 84, D-8263 Burghausen (DE). RATKA, Rudolf [DE/DE]; Brahms-Strasse 2a, D-8263 Burghausen (DE). SCHLIERF, Alois [DE/DE]; Marie-Eberth-Strasse 5, D-8263 Burghausen (DE).</p>		<p>(74) Anwalt: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), RU, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>

(54) Title: PROCESS FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF HTV SILICONE COMPOUNDS

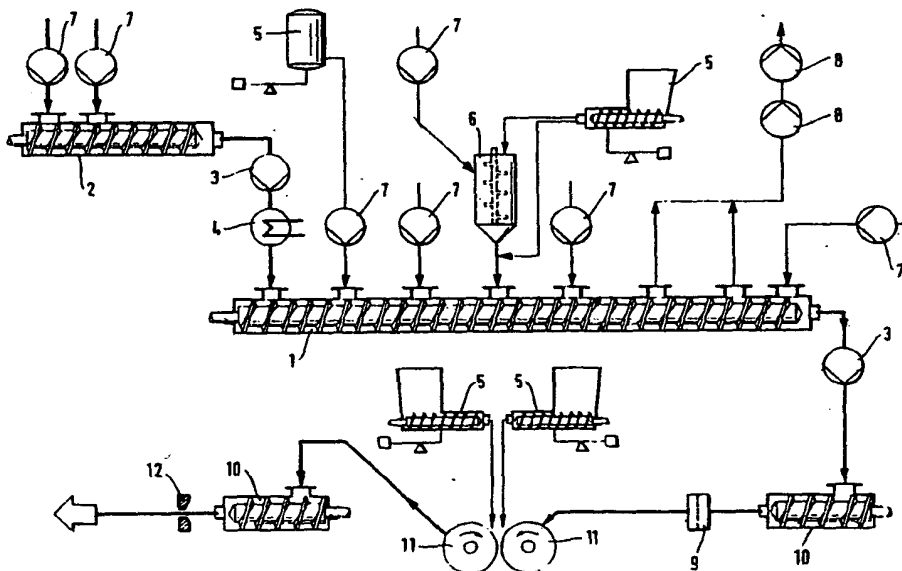
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON HTV-SILICONMASSEN

(57) Abstract

The invention relates to a process for the continuous production of HTV silicone compounds in which 100 parts wt. of diorgano(poly)siloxane having a viscosity of 50 to 100,000 Pas at 25 °C is mixed with at least 20 parts wt. of finely divided silicon dioxide with a bulk density of over 0.01 kg/l and homogenised in an oscillating single-shaft pilgrim step kneader.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von HTV-Siliconmassen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem oszillierenden Einwellenpilgerschrittkneader 100 Gewichtsteile Diorgano(poly)siloxan, das bei 25 °C eine Viskosität von 50 bis 100.000 Pas aufweist, mit zumindest 20 Gewichtsteilen feinteiligem Siliciumdioxid, das eine Stampfdichte oberhalb 0,01 kg/l aufweist, vermischt und homogenisiert werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von HTV-Siliconmassen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von heißvulkanisierenden Siliconmassen auf der Basis von Diorgano(poly)siloxanen, die in der Fachwelt, als (High Temperature Vulcanizing) HTV-Siliconmassen bezeichnet werden. Diese HTV-Siliconmassen unterscheiden sich hinsichtlich der Temperatur während des Vulkanisierungsvorgangs von den (Room Temperature Vulcanizing) RTV-Siliconmassen. Während die HTV-Siliconmassen erst bei gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur über eine Radikalreaktion bzw. Additionsreaktion vulkanisieren, erfolgt die Vulkanisation bei Einkomponenten-RTV-Siliconmassen über eine Kondensationsreaktion mit Luftfeuchtigkeit, d.h. Wasser, bereits bei Raumtemperatur. Einkomponenten-RTV-Siliconmassen weisen verstärkende Füllstoffe in Mengen von maximal 10 Gew.-% auf. Demgegenüber ist der Gehalt an verstärkendem Füllstoff bei HTV-Siliconmassen zumindest 20 Gew.-%. Zur Unterscheidung zwischen HTV- und RTV-Siliconmassen sei beispielsweise auch auf Winnacker, Küchler, Band 6, Anorganische Technologie II, 4. Auflage, 1982, Carl Hanser Verlag München Wien, Seiten 842 und 845, J. Bittera, Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 39. Jahrgang Nr. 1/86 oder J.C. Weis in Progress of Rubber Technology, edited by S.H. Morell, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., England, 1984 Seiten 85 - 106 verwiesen.

- 2 -

Gemäß der EP-A-234226 bzw. der entsprechenden US-4737561 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Einkomponenten-RTV-Siliconmassen bekannt, bei dem man in einem ersten Schritt zu vernetzendes Diorgano(poly)siloxan, Füllstoff(e) und eventuell entweder Katalysator(en) oder Vernetzer und eventuell einen Teil oder alle gegebenenfalls zu verwendenden Hilfsstoffe in einem kontinuierlich arbeitenden geschlossenen Mischer vereinigt und in einem zweiten Schritt in einem oszillierenden Pilgerschrittknetter der so erhaltenen Masse die nicht im ersten Schritt zugegebenen Vernetzer und/oder Katalysator(en) sowie den Rest der gegebenenfalls zu verwendenden Hilfsstoffe zudosiert und die Masse in diesem Knetter homogenisiert und entgast.

HTV-Siliconmassen unterscheiden sich vor allem in folgenden Punkten von RTV-Siliconmassen:

- wesentlich höheres Viskositätsniveau der eingesetzten Polymere bei HTV-Massen
- unterschiedliche Vernetzungsart: HTV: Peroxide
RTV: trifunktionelle Silane
- unterschiedliche Strukturverbesserer: HTV: Siloxandiole
RTV: Siliconöle
- Konsistenz der erhaltenen Massen: HTV: Festkautschuk
RTV: pastös

Diese unterschiedliche Konsistenz ist schon aus den unterschiedlichen Methoden zur Viskositätsmessung ersichtlich. So werden bei HTV-Massen die in der kautschukverarbeitenden In-

- 3 -

dustrie gebräuchlichen Mooney-Viskosimeter eingesetzt, wogegen bei RTV-Massen Rotationsviskosimeter und Auspreßgeräte verwendet werden.

Deshalb werden HTV-Siliconmassen nach derzeitigem Stand der Technik fast ausschließlich diskontinuierlich in Knetern, Innenmischern oder Mischwalzwerken durch Vermischen der Einsatzstoffe hergestellt.

Gemäß der EP-B-258159 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Muttermischungen in Form homogener und dicker Pasten bekannt, um später heißvulkanisierbare Silicon-Elastomere zu erhalten, wobei ein Endlos-Doppelschneckenknetter mit einem Polysiloxanbasispolymer und einer pulverigen Charge beschickt wird. Vorzugsweise ist die pulverige Charge Siliciumdioxid mit einer Dichte oberhalb 0,1 kg/l.

Nachteiligerweise resultieren bei diesem Verfahren wegen des wechselnden Einzugsverhaltens zeitlich nicht konstante Produkteigenschaften. Um eine positive Stippenbeurteilung zu erreichen, sind lange Mischzonen nötig, was zwangsläufig zu erhöhtem apparativem Aufwand und erhöhten Verweildauern führt. Außerdem besteht die Gefahr eines großen Maschinenverschleißes und einer Produktverunreinigung durch Metallabrieb.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von HTV-Siliconmassen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von HTV-Siliconmassen, dadurch gekennzeichnet, daß in einem oszillierenden Einwellenpilgerschrittknetter 100 Gewichtsteile Diorgano(poly)siloxan, das

- 4 -

bei 25° C eine Viskosität von 50 bis 100 000 Pas aufweist, mit zumindest 20 Gewichtsteilen feinteiligem Siliciumdioxid, das eine Stampfdichte oberhalb 0,01 kg/l aufweist, vermischt und homogenisiert werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich HTV-Siliconmassen mit positiven Produkteigenschaften wie homogenes und transparentes Aussehen, guter Stippenbeurteilung, konstanter Mooneyviskosität und konstanter Shore Härte A zu erhalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können alle diejenigen Rezepturen für HTV-Siliconmassen, die bisher diskontinuierlich verarbeitet wurden kontinuierlich verarbeitet werden. Eine Übersicht derartiger Rezepturen ist in Chemistry and Technology of Silicones, W. Noll, Academic Press, Inc, Orlando, USA, Seiten 400 bis 407 gegeben, worauf in diesem Zusammenhang ausdrücklich verwiesen wird.

Die HTV-Siliconmassen können neben Diorgano(poly)siloxanen und feinteiligem Siliciumdioxid weitere Füllstoffe, Strukturverbesserer, Peroxide und ggf. Additive, wie beispielsweise Heißluftstabilisatoren, Flammenschutzmittel und Pigmente, enthalten.

Die erhaltenen, unvernetzten HTV-Siliconmassen weisen vorzugsweise eine Mooney-Viskosität (DIN 53523) von 15 bis 130 Mooney-Einheiten (Mooney-Endwert, ML (1+4), 23° C) auf, woraus nach Vernetzung mit Peroxiden und anschließender Temperung Elastomere der Shore-Härte A (DIN 53505) von vorzugsweise 15 bis 110, insbesondere 15 bis 95 resultieren.

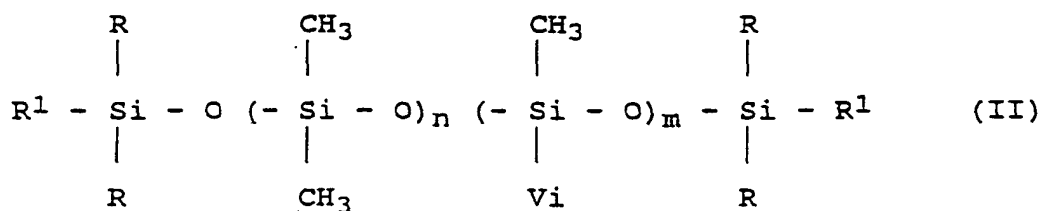
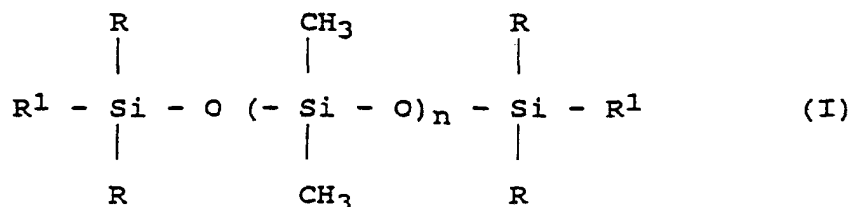
Erfindungsgemäß werden Diorgano(poly)siloxane mit einer Viskosität bei 25 °C von 50 bis 100 000 Pas, vorzugsweise 500 bis 50000 Pas verwendet.

Die Organoreste in den erfindungsgemäß eingesetzten Diorgano(poly)siloxanen sind vorzugsweise Methyl-, Vinyl-, Phenyl- und/oder Trifluoralkylreste. Ein bevorzugter Trifluoralkylrest ist der 3,3,3 Trifluorpropylrest.

Sind in den Ketten der Diorgano(poly)siloxane neben Methyl- und/oder Trifluoralkylresten Vinyl- und/oder Phenylreste vorhanden, so ist ein bevorzugter Mengenbereich für diese Reste 0,001 - 30 Mol-%, insbesondere 0,001 - 25 Mol-%.

Vorzugsweise werden mit Trimethyl-, Dimethylvinyl-, Methyl-divinyl- und/oder Trivinylsiloxygruppen endgestoppte Diorgano(poly)siloxane eingesetzt. Für spezielle Anwendungen ist jedoch auch der Einsatz von nicht oder nur partiell gestoppten Diorgano(poly)siloxanen nötig.

Bevorzugte Diorgano(poly)siloxane entsprechen den allgemeinen Formeln



wobei R Methyl- und/oder Vinylrest und R¹ Methyl-, Vinyl- und/oder Hydroxylrest bedeuten und n innerhalb der Grenzen von 500 bis 10000, vorzugsweise von 2000 bis 8000, und n + m

- 6 -

innerhalb der Grenzen von 500 bis 10000, vorzugsweise von 2000 bis 8000, liegen, mit der Maßgabe, daß der Quotient n/m größer oder gleich 1, vorzugsweise innerhalb der Grenzen von 3 bis 10000, ist.

Obwohl oben nicht angegeben, können die Diorgano(poly)siloxane neben Einheiten der Formel R_2SiO bis zu 0,05 Mol%, vorzugsweise weniger als 0,02 Mol%, andere, zumeist als mehr oder weniger schwer vermeidbare Verunreinigungen gegenwärtige Einheiten der Formel $SiO_{4/2}$ und $RSiO_{3/2}$ enthalten, wobei R ein Organorest, zumeist Methyl-, Ethyl-, Vinyl-, Phenyl- und/oder Trifluoralkylrest ist.

Die Herstellung dieser erfindungsgemäß verwendeten Diorgano(poly)siloxane ist allgemein bekannt. Eine Übersicht gebräuchlicher Herstellungsverfahren ist in Polymerreaktionen und reaktives Aufarbeiten in kontinuierlichen Maschinen VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1988 auf den Seiten 211-224 gegeben.

Erfindungsgemäß feinteiliges Siliciumdioxid weist eine Stampfdichte (ISO 787/11) oberhalb 0,01 kg/l, vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 0,4 kg/l auf. Beispiele für feinteiliges Siliciumdioxid sind pyrogenes und/oder gefälltes Siliciumdioxid, die durch Behandlung beispielsweise mit Organosilanen, -silazanen oder -siloxanen oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen hydrophobiert sein können.

Besonders günstiges Einarbeitungsverhalten zeigt feinteiliges Siliciumdioxid, das gemäß der EP-A-0378785, auf die in diesem Zusammenhang ausdrücklich verwiesen wird, hergestellt wird. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren zur Hydropho-

- 7 -

bierung von Si-OH-Gruppen enthaltendem Feststoff, dessen Stampfdichte zumeist kleiner als 0,1 kg/l ist, durch Umsetzung eines Hydrophobierungsmittels auf Basis von Organosiliciumverbindungen mit Si-OH-Gruppen enthaltendem, teilchenförmigem Feststoff unter gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung des Reaktionsgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, daß 5 bis 50 Gew.-% des Si-OH-Gruppen enthaltenden, teilchenförmigen Feststoffes, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, bestehend aus teilchenförmigem Feststoff und Hydrophobierungsmittel, eingesetzt werden. Ein bevorzugtes Hydrophobierungsmittel für dieses Verfahren besteht aus

70 bis 89 Gew.-% Hexamethyldisiloxan und/oder Trimethylsilanol,

10 bis 30 Gew.-% Hexamethyldisilazan und/oder Divinyltetramethyldisilazan und

1 bis 5 Gew.-% Wasser, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht des Hydrophobierungsmittels beziehen.

Gleichermaßen von Vorteil kann eine Benetzung und Verdichtung von feinteiligem, hydrophilem Siliciumdioxid, dessen Stampfdichte kleiner als 0,1 kg/l ist, mit Diorgano(poly)siloxan und/oder niederviskosem Polymethylsiloxandiol, wie nachfolgend als Diorgano(poly)siloxan und/oder Strukturverbesserer beschrieben, auf Stampfdichten von vorzugsweise 0,03-0,5 kg/l, sein. Die Benetzung und daraus resultierende Erhöhung der Stampfdichte von feinteiligem Siliciumdioxid wird mit vorzugsweise 30 bis 100 %, insbesondere 50 bis 100 %, der in der Zusammensetzung der erfindungsgemäß hergestellten HTV-Siliconmassen vorhandenen Gewichtsteile, Strukturverbesserer vorgenommen. Die Temperatur ist hierbei vorzugsweise kleiner als 180°C, insbesondere 10 bis 120°C.

Erfordert die Rezeptur den Einsatz von hydrophobem Siliciumdioxid, wird vorzugsweise hydrophobes Siliciumdioxid mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht hydrophoben Siliciumdioxids, insbesondere von 2 bis 8 Gew.-%, und Stampfdichten von größer als 0,05 kg/l, insbesondere 0,2 bis 0,4 kg/l, verwendet.

Weitere Beispiele für zu verwendende verstärkende Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche (DIN 66131) von vorzugsweise mehr als 50 m²/g, sind feinteiliges hydrophiles oder hydrophobes Siliciumdioxid mit einer Stampfdichte kleiner als 0,1 kg/l, vorzugsweise 0,01 - 0,09 kg/l, Furnace-Ruß und Acetylen-Ruß. Bevorzugte Mengen dieser Stoffe sind 0 bis 60 Gewichtsteile.

Weiter können nicht verstärkende Füllstoffe wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkonsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxid, Bariumsilikat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, und Kunststoffpulver wie Polyacrylnitrilpulver verwendet werden. Weitere Füllstoffe sind faserige Komponenten, wie Glasfasern und Kunststofffasern. Die BET-Oberfläche dieser Füllstoffe liegt in der Regel unter 50 m²/g.

Werden Strukturverbesserer eingesetzt, so sind dies vorzugsweise Polydimethylsiloxandiole mit einer Viskosität bei 25 °C von vorzugsweise 10 bis 200 mPas, insbesondere 20 bis 150 mPas. Sie können Phenylgruppen enthalten und insbesondere zur Beeinflussung der Härte des Vulkanisats können auch Vinylgruppen in der Kette dieser Polydimethylsiloxandiole vorhanden sein, wobei die Vinylgruppendichte über die Jodzahl (DIN 53241) erfaßt wird. Die Jodzahl beträgt vorzugsweise 1 bis 75 g Jod pro 100 g Siloxandiol, insbesondere 7 bis 70 g pro 100 g.

- 9 -

Die Herstellung dieser Polydimethylsiloxandiole ist allgemein bekannt und beispielsweise in A. Tomanek, Silicone und Technik, Hanser Verlag auf den Seiten 20 bis 22 beschrieben.

Falls erforderlich, werden auch Pigmente und Vernetzer vorzugsweise aus der Gruppe der Alkyl- bzw. Aroylperoxide eingearbeitet. Beispiele für Alkylperoxide sind Dicumylperoxid, Di-tert.-butylperoxid und 2,5-Di-tert.-butylperoxy-2,5-dimethylhexan. Beispiele für Aroylperoxide sind Benzoylperoxid, Bis(2.4-dichlorbenzoyl)peroxid und Bis(4-methylbenzoyl)peroxid.

Bevorzugte Zusammensetzungen der erfindungsgemäß hergestellten HTV-Siliconmassen sind wie folgt:

100 Gewichtsteile Diorgano(poly)siloxan
20 bis 200, vorzugsweise 30 bis 100, Gewichtsteile feinteiliges Siliciumdioxid mit einer Stampfdichte oberhalb 0,01 kg/l
0 bis 100, vorzugsweise 0 bis 60, Gewichtsteile weiterer Füllstoff
0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 20, Gewichtsteile Strukturverbesserer
0 bis 7, vorzugsweise 0 bis 3, Gewichtsteile Vernetzer
0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, Gewichtsteile weitere Additive

Für sämtliche oben genannte Bestandteile ist es möglich, Gemische von Einzelvertretern der jeweiligen Bestandteile zu verwenden.

So haben sich bei den Diorgano(poly)siloxanen für viele Anwendungen Zwei- bis Fünfkomponentensysteme besonders bewährt. Beispiele derartiger Gemische sind

- 10 -

- 25 - 100 Gewichtsteile Polymer oder Polymere der Formel II, wobei R Methyl- und R^1 Vinylreste sind, sowie $n + m$ innerhalb der Grenzen von 2000 bis 8000 und n/m innerhalb der Grenzen von 200 bis 8000 liegen,
- 0 - 50 Gewichtsteile Polymer oder Polymere der Formel I, wobei R und R^1 Methylreste sind, sowie n innerhalb der Grenzen von 2000 bis 8000 liegt und
- 0 - 25 Gewichtsteile Polymer oder Polymere der Formel II, wobei R und R^1 Methylreste sind sowie $n + m$ innerhalb der Grenzen von 500 bis 8000 und n/m innerhalb der Grenzen von 3 bis 50 liegen, mit der Maßgabe, daß die Summe der eingesetzten Mengen 100 Gewichtsteile beträgt.

Erfindungsgemäß werden Diorgano(poly)siloxane und feinteiliges Siliciumdioxid und gegebenenfalls weitere zu dosierende Komponenten in oszillierenden Einwellenpilgerschrittknetern (1) mit einer Gesamtlänge von vorzugsweise 10 bis 30 D (D = Schneckendurchmesser), insbesondere 12 bis 25 D, vermischt, homogenisiert und gegebenenfalls entgast, wobei die Drehzahl der Schnecken vorzugsweise 5-300 UpM, insbesondere 30 bis 300 UpM ist. Hierbei kann die Gesamtlänge als Mischzone verwendet werden, vorzugsweise gliedert sich diese jedoch in eine Misch- und eine Entgasungszone, wobei die Misch- und Entgasungszone beispielsweise durch eine Stauscheibe getrennt sind. Die Trennung der beiden Zonen ist jedoch auch durch zwei hintereinander geschaltete Pilgerschrittknetter

- 11 -

möglich, wobei im ersten Knetter der Mischvorgang und im zweiten Knetter der Entgasungsvorgang stattfindet.

Derartige Pilgerschrittknetter sind in der Fachwelt auch als KO-Knetter (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 2, Seite 296, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße B.R.Deutschland) oder als Buss-Knetter (Buss-Kneader) bekannt. In diesen Pilgerschrittknettern kann das Mischgut während des gesamten Mischvorgangs durch Heizung oder Kühlung auf einem vorgegebenen Temperaturniveau gehalten werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Diorgano(poly)siloxane werden entweder aus einem vorgeschalteten, kontinuierlichen Polymerreaktor (2), vorzugsweise ebenfalls einem Pilgerschrittknetter, entnommen und ohne weitere Zwischenlagerung der Mischzone des Einwellenpilgerschrittknetters zugeführt, wobei der Stoffstrom auf Grund der Dosiermengen der Reaktionskomponenten im Polymerreaktor bekannt und frei einstellbar ist, oder aus Vorratsbehältern, wie beispielsweise Zwischentanks, und geeigneten Dosiervorrichtungen, wie Flüssigkeitsdifferentialdosierwaagen, in die Mischzone vorzugsweise im Bereich von 0-4D, insbesondere 0-2D, des Einwellenpilgerschrittknetters gepumpt. Die Zuführung der Diorgano(poly)siloxane aus dem Polymerreaktor erfolgt vorzugsweise mit einem Förderorgan wie beispielsweise einer Austragschnecke und/oder einer Zahnradpumpe (3), wobei das Diorgano(poly)siloxan vor dem Eintritt in den Einwellenpilgerschrittknetter vorzugsweise über einen Polymerkühler (4), wie beispielsweise einem Plattenkühler, geführt wird. Zur Vermeidung von Druckverlusten sollte hierbei der Abstand vom Förderorgan möglichst gering sein und vorzugsweise 10 m nicht übersteigen.

Falls erforderlich, können ein oder mehrere Diorgano(poly)-siloxane aus kontinuierlichen Polymerreaktoren und/oder Vorratsbehältern, wie oben beschrieben, der Mischzone des Einwellenpilgerschrittkneters in einem geregelten zeitkonstanten Massenstrom zugeführt werden.

Das erfindungsgemäß verwendete Siliciumdioxid sowie gegebenenfalls weitere verstärkende oder nicht verstärkende Füllstoffe werden vorzugsweise über Differentialdosierwaagen (5) und/oder Einlaufhilfen in die Mischzone des Einwellenpilgerschrittkneters, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10D, insbesondere 2-8D, gegeben. Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen erfolgt dies über zumindest zwei über diesen Bereich verteilte Dosierstellen. Als Einlaufhilfen kommen zylindrische oder konische Gefäße mit eingebauten rotierenden Wendeln oder Schnecken in Frage bzw. alternativ dazu ein- oder mehrwellige gleich- oder gegensinnig drehende Einlaufschnecken.

Wird Siliciumdioxid verwendet, das aus der Benetzung von feinteiligem, hydrophilem Siliciumdioxid mit Strukturverbesserer resultiert, so erfolgt diese Benetzung in kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Schnellmischern (6).

Rezepturspezifisch kann die Einarbeitung von Strukturverbesserern in der Mischzone des Einwellenpilgerschrittkneters erforderlich sein. Dies erfolgt vorzugsweise über Dosierpumpen (7), wie Kolbenpumpen, Membranpumpen oder Zahnradpumpen, mit Durchflußmesser und Regelkreis. Vorzugsweise sollte die Strukturverbessererdosierung im Bereich der Polymerdosierstelle, vorzugsweise also im Bereich von 0-4D, erfolgen, insbesondere vor der Dosierung des erfindungsgemäß eingesetzten Siliciumdioxids und gegebenenfalls weiterer, verwendeter Füllstoffe.

Eine weitere gegebenenfalls angewandte Variante ist die Einspeisung des Strukturverbesserers ganz oder teilweise in die Mischzone bzw. in die Entgasungszone kurz vor dem Austragsorgan, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 1D vor dem Austragsorgan, des Einwellenpilgerschrittkneters.

Rezepturspezifisch können weitere Additive dosiert werden. Zugabeort und Menge sind hierbei nicht kritisch, sie richten sich nach den Vorgaben der Rezeptur.

Die rezepturspezifisch dosierten Komponenten werden in der Misch- und Entgasungszone vermischt, homogenisiert und entgast. Die Temperaturführung hängt dabei von der jeweiligen Rezeptur ab. Von Vorteil ist es, wenn Misch- und Entgasungszone mit getrennten Temperierkreisläufen ausgestattet sind. Die Temperatur innerhalb des Einwellenpilgerschrittkneters beträgt vorzugsweise 20 bis 280°C, insbesondere 80 bis 220°C.

Die Entgasung wird vorzugsweise im Vakuum vorgenommen. Die Evakuierung erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von Vakuumpumpen (8) wie Wasserringpumpen gegebenenfalls kombiniert mit Drehkolbenpumpen oder Strahlpumpen. Ein Arbeiten mit einem leichten Inertgasschleppstrom in der Misch- und/oder Entgasungszone ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise wird dann Stickstoff als Inertgas verwendet.

Nach dem Mischen und Entgasen wird die Masse dem Produktaustrag zugeführt. Als Austragsorgan wird vorzugsweise eine Austragsschnecke oder eine Austragspumpe eingesetzt.

Vorzugsweise wird die Masse dann einer Siebvorrichtung, beispielsweise einem Siebkopf (9) mit automatischer Wechseleinrichtung zugeführt. Der hierfür erforderliche Druckaufbau erfolgt vorzugsweise mit Extrudern (10) oder Zahnrادpumpen.

Die hieraus resultierende Masse wird vorzugsweise zur Kühlung auf Temperaturen von vorzugsweise kleiner oder gleich 100 °C, insbesondere 40 bis 100°C, einer kontinuierlichen Walzanlage (11), wie beispielsweise einem Scherwalzenextruder, zugeführt.

Falls rezepturspezifisch erforderlich, werden auf diesen Walzanlagen nach der Kühlung Vernetzer und/oder Pigmente und/oder weitere Additive eingearbeitet. Die Dosierung dieser Stoffe erfolgt vorzugsweise über Differentialdosierwaagen.

Die vorzugsweise auf 20 bis 90 °C abgekühlten Massen können schließlich vorzugsweise über Druckaufbaumaschinen, wie einem Einwellenextruder, mit anschließender Formgebung (12) in verkaufsfertige Ware überführt werden.

Obwohl oben nicht explizit angegeben, können im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Anlagen weitere, an sich bekannte Bestandteile enthalten, wie Dosier- und andere Fördereinrichtungen, Meß- und Regeleinrichtungen, beispielsweise für Druck, Temperatur und Volumenströme, Ventile, übliche zur Entgasung und Kühlung benötigte Teile, Förder- und Verpackungseinrichtungen, Vorrichtungen zum Beaufschlagen des Guts mit Inertgas, sowie Vorrichtungen zum Trocknen solcher Gase.

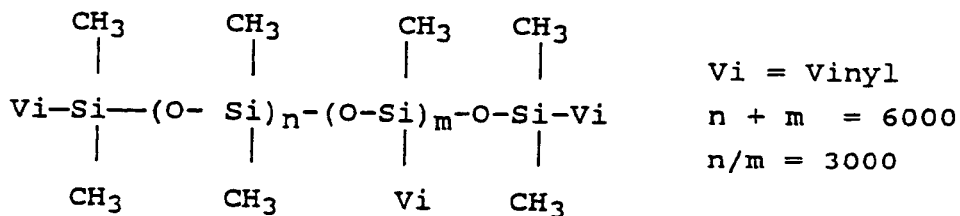
Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren ist in der Figur skizziert, wobei die dort aufgeführten Anlagenteile einen Gesamtüberblick einer zu verwendenden Anordnung geben sollen. Je nach dem rezepturspezifisch erforderlichen Dosierungen können natürlich die ggf. nicht benötigten Teile weggelassen bzw. Teile durch gleichwirkende Vorrichtungen ersetzt sein.

In der Figur bedeuten:

1. Einwellenpilgerschrittkneter
2. Polymerreaktor
3. Austragschnecke/Austragpumpe
4. Polymerkühler
5. Differentialdosierwaage
6. Schnellmischer
7. Dosierpumpe
8. Vakuumpumpe
9. Siebkopf
10. Extruder
11. Walzanlage
12. Formgebung

Beispiel

Ein oszillierender Einwellenpilgerschrittkneter (Typ PR 140, Verfahrenslänge 15D) wurde über eine Zahnradpumpe und eine für hochviskose Medien geeignete Differentialdosierwaage mit Diorganopolysiloxan beschickt. Das Polymer ist über die folgende Formel charakterisiert:



Viskosität: 20 000 Pas (25°C)

Der Knetter wurde auf 150°C temperiert und die Drehzahl der Schnecke auf 100 UpM eingestellt. Nach einer Vormischstrecke für das Polymer von ca. 2 D wurde auf einer Verfahrenslänge von weiteren 2 D über eine Pulverdifferentialdosierwaage feinteilige hydrophobe Kieselsäure dosiert. Gesamtdosiermenge: 30 kg/h. Die Stampfdichte der Kieselsäure beträgt 0,30 kg/l. Die zudosierte Kieselsäure wurde über 11 D mit dem Polymer homogenisiert und anschließend über eine Zahnradpumpe ausgetragen. Die Massetemperatur (Austritt Pilgerschrittknetter) lag während des Versuchs (Dauer: 3 h) bei 185°C, sie unterlag nur geringen Schwankungen im Bereich von 183-187°C. Das Produkt konnte durch folgende Eigenschaften charakterisiert werden.

	Probe nach		
	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden
Aussehen	homogen und transparent		
Stippenbeurteilung	gut	gut	gut
Mooneyviskosität	38	39	37
DIN 53523			
Shore Härte A *	48	49	48
DIN 53505			

* Nach Vulkanisation bei 165° C (15 Min) und anschließender Temperung bei 200°C (4 h). Vernetzer: Dicumylperoxid

Gesamtbeurteilung: Positive Produkteigenschaften und unproblematischer Versuchsablauf.

Vergleichsbeispiel

Analog dem Beispiel wurde ein Vergleichsversuch auf einem Doppelschneckenextruder (Typ Kestermann, K 86) gefahren. Einsatzstoffe und Durchsatzmengen glichen denen aus dem Beispiel, identisch waren die Dosieraggregate und die Zahnradpumpe für den Produktaustrag. Die Vormischstrecke für das Polymer betrug ca. 5 D, die Kieselsäure wurde anschließend über eine Verfahrenslänge von ca. 2 D dem Kneter zugeführt. Weitere 13 D dienten zur Homogenisierung des Füllstoffes im Polymer.

Schneckendurchmesser: 80 mm, Verfahrenslänge: 20 D,

Temperierung von Gehäuse und Schnecke: 150°C

Drehzahl: 40 UpM

Die Massetemperatur lag während des Versuchs (Dauer: 3 h) bei 182-194°C mit Spitzen bis zu 210° C. Das Produkt kann durch folgende Eigenschaften charakterisiert werden.

- 18 -

	Probe nach		
	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden
Aussehen	homogen/ transparent leichte Dunkel- färbung	nicht ganz homogen/trans- parent	homogen/ transparent Dunkelfär- bung
Stippenbeur- teilung	mittel	mittel	mittel/schlecht
Mooneyviskosi- tät, DIN 53523 in ML(1+4), 23°C	35	40	37
Shore Härte A, DIN 53505	47	50	47

* Nach Vulkanisation bei 165°C (15 Min) und anschließender
Temperung bei 200°C (4 h). Vernetzer: Dicumylperoxid

Gesamtbeurteilung:

Auf Grund des wechselnden Einzugsverhaltens der Zweiwellen-
maschine resultierten zeitlich nicht konstante Produkteigen-
schaften. Zudem deutet die Stippenbeurteilung auf die
Notwendigkeit einer deutlich größeren Verfahrenslänge. Die
Produktverfärbung resultiert augenscheinlich aus dem Ver-
schleiß an der Zweiwellenmaschine vorwiegend durch Reibung
an den Schneckenstegen und der Zylinderwand.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von HTV-Siliconmassen, dadurch gekennzeichnet, daß in einem oszillierenden Einwellenpilgerschrittkneter 100 Gewichtsteile Diorgano(poly)siloxan, das bei 25 °C eine Viskosität von 50 bis 100000 Pas aufweist, mit zumindest 20 Gewichtsteilen feinteiligem Siliciumdioxid, das ein Stampfdichte oberhalb 0,01 kg/l aufweist, vermischt und homogenisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen unvernetzten HTV-Siliconmassen eine Mooney-Viskosität von 15 - 130 Mooney-Einheiten aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Diorgano(poly)siloxan mit einer Viskosität von 500 - 50000 Pas bei 25°C verwendet wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als feinteiliges Siliciumdioxid pyrogenes und/oder gefälltes Siliciumdioxid verwendet wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die HTV-Siliconmassen folgende Zusammensetzung aufweisen:

100 Gewichtsteile Diorgano(poly)siloxan

20 bis 200 Gewichtsteile feinteiliges Siliciumdioxid mit einer Stampfdichte oberhalb 0,01 kg/l

0 bis 100 Gewichtsteile weiterer Füllstoff

0 bis 30 Gewichtsteile Strukturverbesserer

- 20 -

0 bis 7 Gewichtsteile Vernetzer

0 bis 30 Gewichtsteile weitere Additive

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Einwellenpilgerschrittkneter eine Gesamtlänge von 10 bis 30 D (D = Schnecken-durchmesser) aufweist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Diorgano(poly)siloxan im Bereich von 0 bis 4 D und das feinteilige Siliciumdioxid im Bereich von 0,5 bis 10 D des Einwellenpilgerschrittkneters dosiert wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur innerhalb des Einwellenpilgerschrittkneters 20 bis 280°C beträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die den Einwellenpilgerschrittkneter verlassende Masse nach erfolgtem Druckaufbau über eine Siebvorrichtung einer kontinuierlichen Walzanlage zur Kühlung auf Temperaturen von kleiner als 100°C zugeführt wird, auf der ggf. auch Vernetzer und/oder Pigmente und/oder Additive einarbeitbar sind.
10. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von HTV-Siliconmassen, dadurch gekennzeichnet, daß die den kontinuierlichen Mischer verlassende Masse nach erfolgtem Druckaufbau über eine Siebvorrichtung einer kontinuierlichen Walzanlage zur Kühlung auf Temperaturen von kleiner als 100°C zugeführt wird, auf der ggf. auch Vernetzer und/oder Pigmente und/oder Additive einarbeitbar sind.

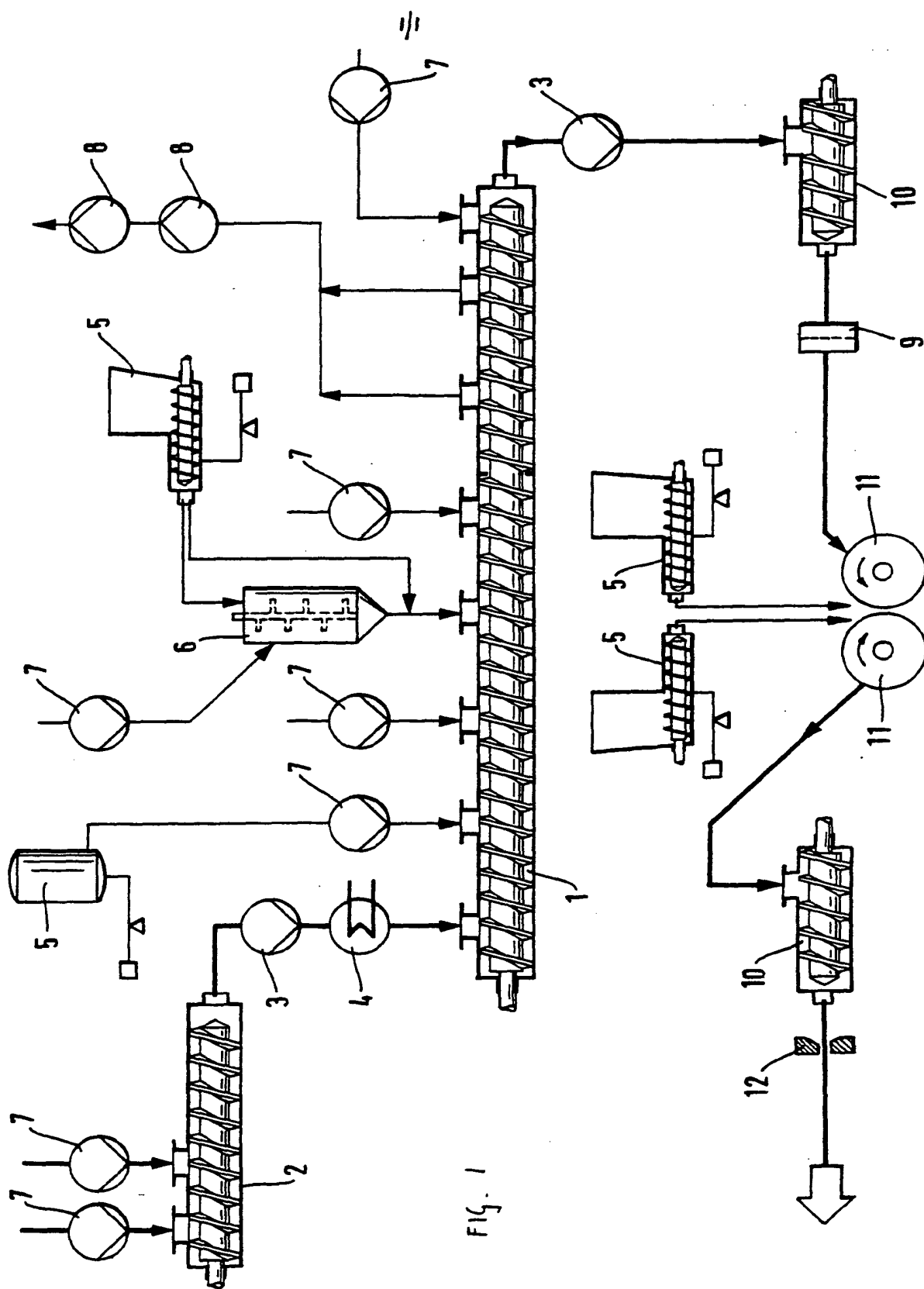


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00080

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁵ B 29 B 7/42 C08 L 83/04 // B 29 K 83:00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System ¹	Classification Symbols	
IPC ⁵	B29B B29C C08J C08L B01F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	Japanese Patents Abstracts Unexamined, Section Chemical, week 8915, 24 May 1989, classified A26, page 16, Accession No. 89- 110667/15, Derwent Publications Ltd, (London, GB), & JP,A,1056736 (SHINETSU CHEM. IND. K.K.) 3 March 1989	1-4
Y	US,A,4164491 (KUNIO ITOH et al.) 14 August 1979, see column 2, line 3 - column 3, line 45; claims 1-9	5,9,10
Y	US,A,3572647 (HANS PETER STAHELI) 30 March 1971, see the whole document	1-5,9,10
A		6-8
A	US,A,3618903 (FRITZ RONNER et al.) 9 November 1971, see the whole document	1,6-8
A	EP,A,0258159 (RHONE POULENC CHIMIE) 2 March 1988 (cited in the application)	2-9
	./.	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
02 May 1992 (02.04.92)		19 May 1992 (19.05.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	CH,A,536655 (AWETA ANSTALT) 29 June 1973, see the whole document --- -----	1-10

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9200080

SA 55037

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/04/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4164491	14-08-79	JP-A- 53092866	15-08-78
		JP-B- 54043020	18-12-79
US-A- 3572647	30-03-71	BE-A- 729605	18-08-69
		DE-A- 1908414	06-11-69
		FR-A, B 2003507	07-11-69
		GB-A- 1233133	26-05-71
US-A- 3618903	09-11-71	BE-A- 748279	16-09-70
		CA-A- 945542	16-04-74
		CH-A- 507733	31-05-71
		DE-A- 2014693	15-10-70
		FR-A- 2038173	08-01-71
		GB-A- 1266122	08-03-72
		NL-A- 7004651	06-10-70
		CH-A- 497195	15-10-70
EP-A- 0258159	02-03-88	FR-A- 2602710	19-02-88
CH-A- 536655	29-06-73	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00080

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 B 29 B 7/42 C 08 L 83/04 // B 29 K 83:00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	B 29 B B 29 C C 08 J C 08 L B 01 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gebührende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	Japanese Patents Abstracts Unexamined, Sektion Chemical, Woche 8915, 24. Mai 1989, Klasse A26, Seite 16, Accession Nr. 89-110667/15, Derwent Publications Ltd, (London, GB), & JP,A,1056736 (SHINETSU CHEM. IND. K.K.) 3 März 1989 ---	1-4
Y	US,A,4164491 (KUNIO ITOH et al.) 14. August 1979, siehe Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 45; Ansprüche 1-9 ---	5, 9, 10
Y	US,A,3572647 (HANS PETER STAHELI) 30. März 1971, siehe das ganze Dokument ---	1-5, 9, 10
A	---	6-8
A	US,A,3618903 (FRITZ RONNER et al.) 9. November 1971, siehe das ganze Dokument --- -/-	1, 6-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"T" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
02-04-1992	9. 05. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	 J. TORIBIO	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0258159 (RHONE POULENC CHIMIE) 2. März 1988 (in der Anmeldung erwähnt) ----	2-9
A	CH,A, 536655 (AWETA ANSTALT) 29. Juni 1973, siehe das ganze Dokument -----	1-10

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200080
SA 55037

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/04/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4164491	14-08-79	JP-A- 53092866	15-08-78
		JP-B- 54043020	18-12-79
US-A- 3572647	30-03-71	BE-A- 729605	18-08-69
		DE-A- 1908414	06-11-69
		FR-A, B 2003507	07-11-69
		GB-A- 1233133	26-05-71
US-A- 3618903	09-11-71	BE-A- 748279	16-09-70
		CA-A- 945542	16-04-74
		CH-A- 507733	31-05-71
		DE-A- 2014693	15-10-70
		FR-A- 2038173	08-01-71
		GB-A- 1266122	08-03-72
		NL-A- 7004651	06-10-70
		CH-A- 497195	15-10-70
EP-A- 0258159	02-03-88	FR-A- 2602710	19-02-88
CH-A- 536655	29-06-73	Keine	

EPO FORM P0073

